



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 206 059
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **86107753.5**

51 Int. Cl.⁴: **C 08 G 18/72, C 08 G 18/79,**
C 08 G 18/48, C 09 J 3/16

22 Anmeldetag: **06.06.86**

30 Priorität: **15.06.85 DE 3521618**

71 Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.12.86**
Patentblatt 86/52

72 Erfinder: **Hombach, Rudolf, Dr.,**
Johann-Janssen-Strasse 24, D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: Reiff, Helmut, Dr., Paul-Klee-Strasse 68 I,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: Dollhausen, Manfred, Dr., Herzogenfeld 21,
D-5068 Odenthal (DE)

64 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL SE**

54 In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und ihre Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe.

57 Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2 bis 3,5, die neben einem aliphatischen Polyisocyanat oder einem Gemisch aliphatischer Polyisocyanate eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung in Wasser gewährleistende Menge eines Umsetzungsprodukts eines aliphatischen Polyisocyanats oder eines Gemischs aliphatischer Polyisocyanate mit einem ein- oder mehrwertigen, nichtionischen Polyalkylen-etheralkohol mit mindestens einer, mindestens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetherkette als Emulgator aufweist; sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als die klebtechnischen Eigenschaften verbesserndes Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

5

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Wr/by-c

10

In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und
ihre Verwendung als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe

15

Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Poly-
isocyanat-Zubereitung auf Basis eines aliphatischen Poly-
isocyanats oder eines Gemischs aliphatischer Polyiso-
20 cyanate, sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zube-
reitung als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe auf Basis
von in Wasser dispergierbaren Polymeren.

Es ist bekannt, Polyisocyanate als Zusatzmittel für Kleb-
25 stoffe auf Basis von in organischen Lösungsmittel gelösten
Polymeren zu verwenden. So setzt man z.B. Lösungen aus
Natur- oder Synthesekautschuk oder Lösungen von Poly-
urethanen polyfunktionelle Polyisocyanate zu, um eine
günstigere Haftung an vielen zu klebenden Werkstoffen,
30 eine höhere Beständigkeit der Klebung in der Wärme und
eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien zu er-
zielen. Gemäß der Lehre der EP-A-0 061 628 gelingt es die
klebetechnischen Eigenschaften von wäßrigen Klebstoffen
auf Basis von in Wasser dispergierbaren Polymeren durch
35 Zusatz hydrophil modifizierter aromatischer Polyisocyanate
zu verbessern.

5 Diese Verbesserung reicht allerdings nicht aus, um die vom
Markt geforderte Beanspruchungsgruppe B 4 nach DIN 68 602
zu erreichen. Holzklebung, die mit Polyvinylacetat-Kleb-
stoffen gemäß der Lehre der EP-A-O 061 628 hergestellt
werden, können daher nicht in Innenräumen mit extremen
10 Klimaschwankungen und Wassereinwirkungen (Hallenbäder,
Duschkabinen), sowie bei Außenanwendungen mit hohen klima-
tischen Einflüssen (z.B. Fenster, Außentüren, Leitern,
Treppen) verwendet werden. Dies gelingt bislang nur durch
Zusatz toxiologisch bedenklicher Chrom-(III)-salze, die
15 außerdem noch zu einem starken und unerwünschten Abfall
der Viskosität der Klebstoffe führen. Ein weiterer Nach-
teil der gemäß der Lehre von EP-A-O 061 628 modifizierten
Klebstoffe, beispielsweise jenen auf Basis von wäßrigen
Polyurethandispersionen ist die für viele praktische An-
20 wendungen zu geringe Wärmefestigkeit der resultierenden
Verklebungen von ca. 75°C (vgl. nachstehendes Vergleichs-
beispiel). Falls derartige modifizierte Polyurethan-Dis-
persionsklebstoffe beispielsweise bei der Herstellung von
Autoseitenteilen zum Kaschieren der Holzfaserpappe mit
25 einer PVC-Folie eingesetzt werden, so muß dieser Verbund
eine Wärmelagerung bei mindestens 90°C ohne Belastung
überstehen.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe,
30 neue Polyisocyanat-Zubereitungen zur Verfügung zu stellen,
die den Anforderungen der Praxis bezüglich der klebe-
technischen Eigenschaften und bezüglich der Wärmefestig-
keit der aus den wäßrigen Klebstoffen hergestellten Ver-
klebungen besser gerecht werden als die Zubereitungen des
35 genannten Standes der Technik.

- 5 Diese Aufgabe konnte mit den nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen auf Basis aliphatischer Polyisocyanate gelöst werden. Mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen ist es möglich, beispielsweise die üblichen wäßrigen Klebstoffe auf
- 10 Basis von Polyvinylacetat so zu verbessern, daß die resultierenden Verklebungen auch ohne Mitverwendung von Chrom-III-Salzen der Beanspruchungsgruppe B4 nach DIN 68 602 entsprechen. Außerdem ist es mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen beispielsweise möglich,
- 15 wäßrige Klebstoffe auf Basis von Polyurethandispersionen so zu verbessern, daß die mit ihnen hergestellten Verklebungen bei Temperaturen von ca. 90°C die für die Praxis erforderliche Wärmebeständigkeit aufweisen. Dies muß als überraschend angesehen werden, da bislang den üblichen,
- 20 lösungsmittelhaltigen Klebstoffen auf Basis von Natur- und Synthesekautschuk oder auf Basis von Polyurethanen ausschließlich polyfunktionelle aromatische Polyisocyanate zugesetzt worden sind, um die klebetechnischen Eigenschaften der resultierenden Verklebungen zu verbessern.
- 25 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen ist in dem Umstand zu sehen, daß die mit den Zubereitungen modifizierten, wäßrigen Klebstoffe eine erheblich längere Topfzeit aufweisen als entsprechende Klebstoffe, denen die Polyisocyanat-Zubereitungen des Standes
- 30 der Technik auf Basis von aromatischen Polyisocyanaten zugesetzt worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5, dadurch gekennzeichnet, daß sie

35

- 5 a) ein aliphatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch
aliphatischer Polyisocyanate und
- b) eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung gewähr-
leistende Menge eines Emulgators enthält.

10

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung
dieser Polyisocyanat-Zubereitung als Zusatzmittel für
wäßrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten
Polymeren.

15

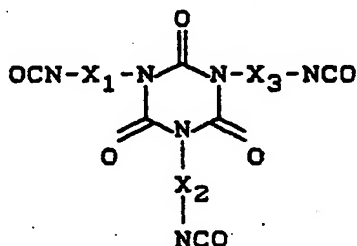
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyisocyanat-Zube-
reitungen weisen eine (mittlere) NCO-Funktionalität von
2,0 bis 3,5 auf und einen NCO-Gehalt von 5-30 %, vor-
zugsweise 10-25 % auf. Ihre Dispergierbarkeit in Wasser
20 wird durch einen hierzu ausreichenden Gehalt an geeigneten
Emulgatoren gewährleistet.

Bei den emulgatorfreien Polyisocyanaten a) handelt es sich
um ein aliphatisches Polyisocyanat oder um ein Gemisch ali-
25 phatischer Polyisocyanate einer (mittleren) NCO-Funktiona-
lität von 2,0 bis 3,5. Sie weisen im allgemeinen einen
NCO-Gehalt von 5-30 %, vorzugsweise von 10-25 Gew.-% auf.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind:
30

1. Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf
Basis von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen
Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind die ent-
sprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von
35 1,6-Diisocyanatohexan und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-

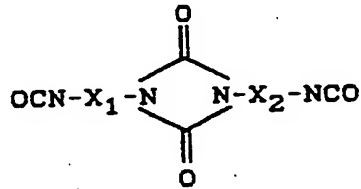
trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-
diisocyanat = IPDI). Die Herstellung derartiger Iso-
cyanuratgruppen aufweisender Polyisocyanate ist bei-
spielsweise in DE-PS 2 616 416, EP-OS 3765,
EP-OS 10 589, EP-OS 47 452, US-PS 4 288 586 oder
US-PS 4 324 379 beschrieben. Grundsätzlich können in
den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen
nicht nur diese besonders bevorzugten Verbindungen
sondern beliebige Isocyanuratgruppen aufweisende
Polyisocyanate auf Basis aliphatischer und/oder
cycloaliphatischer Diisocyanate als Komponente a)
vorliegen. Bei den als Komponente a) geeigneten Iso-
cyanato-Isocyanuraten handelt es sich somit insbeson-
dere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- (bzw. -cycle-
alkyl-)isocyanurate der Formel



bzw. deren Gemische mit ihren höheren, mehr als einen
Isocyanuratrings aufweisenden Homologen, wobei in die-
ser Formel X_1 , X_2 und X_3 für gleiche oder verschie-
dene Reste stehen und den, dem Ausgangsdiisocyanat
zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffrest bedeuten. Die
Isocyanato-Isocyanurate weisen im allgemeinen einen
NCO-Gehalt von 10 bis 30, vorzugsweise 15 bis
25 Gew.-% und eine (mittlere) NCO-Funktionalität von
3 bis 3,5 auf.

5 Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind
ferner:

2. Urettdiondiisocyanate mit aliphatisch und/oder cyclo-
aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der Formel



in welcher

20 X_1 und X_2 die obengenannte Bedeutung haben und vor-
zugsweise für die Isocyanatgruppen von
Hexamethyldiisocyanat und/oder von IPDI
verknüpfenden Kohlenwasserstoffreste
stehen.

25 Die Urettdiondiisocyanate können in den erfindungsge-
mäßigen Zubereitungen als alleinige Komponente a) vor-
liegen oder im Gemisch mit anderen aliphatischen
Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten
Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten ein-
30 gesetzt werden.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind
ferner:

35 3. Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit alipha-
tisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere

5 Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret oder dessen Gemische
mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen
aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen
einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine
10 (mittlere) NCO-Funktionalität von 3 bis 3,5 auf.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind
ferner:

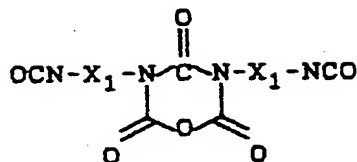
15 4. Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Poly-
isocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch ge-
bundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise
durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexa-
methyldiisocyanat oder an IPDI mit einfachen mehr-
wertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan,
20 Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen
erhalten werden können. Diese, als erfindungsgemäße
Komponente a) geeigneten Urethan- und/oder Allopha-
natgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im all-
gemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und
25 eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3
auf.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind
ferner:

30 5. Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate mit
aliphatischen oder cycloaliphatisch gebundenen Iso-
cyanatgruppen, insbesondere Verbindungen der Formel

35

5



10

in welcher

15 X_1 die bereits obengenannte Bedeutung hat und vorzugsweise für einen Hexamethylenrest steht, wenn das Produkt aus 1,6-Diisocyanatohexan und Kohlendioxid hergestellt worden ist.

Die beispielhaft unter 1. bis 5. genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanate können selbstver-
 20 ständig auch als beliebige Gemische in den erfindungs-
 gemäßen Zubereitungen vorliegen. Den gemachten Aus-
 führungen entsprechend steht der Begriff "aliphatische Polyisocyanate" im Rahmen der Erfindung für solche Poly-
 isocyanate, deren Isocyanatgruppen mit aliphatischen oder
 25 cycloaliphatischen Kohlenstoffatomen verknüpft sind.

Geeignete Emulgatoren b) sind insbesondere Umsetzungspro-
 dukte aliphatischer Polyisocyanate mit nicht-ionische
 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetheralkoholen. Zur
 30 Herstellung der Emulgatoren geeignete Polyisocyanate sind
 neben den bereits obengenannten Polyisocyanaten auch be-
 liebige andere aliphatische Diisocyanate. Zur Herstellung
 der geeigneten Polyetheralkohole sind beliebige
 Alkoxylierungsprodukte, vorzugsweise ein- oder auch
 35 mehrwertige Startermoleküle wie z.B. Methanol, n-Butanol,
 Cyclohexanol, 3-Methyl-3-hydroxymethyloxetan,

5 Phenol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Anilin, Trime-
thylolpropan oder Glycerin, die mindestens eine, min-
destens 10, im allgemeinen 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis
60 Ethylenoxideinheiten aufweisende, Polyetherkette ent-
halten. Die in den Emulgatoren vorliegenden Polyether-
10 ketten weisen im allgemeinen 10 bis 70, vorzugsweise
15-60, Alkylenoxideinheiten auf und stellen entweder reine
Polyethylenoxid-Ketten oder gemischte Polyalkylenoxid-
Ketten dar, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens zu
60 % aus Ethylenoxideinheiten bestehen, von diesem jedoch,
15 wie gesagt, mindestens 10 enthalten. Die entsprechenden
einwertigen Polyetheralkohole sind besonders gut zur Her-
stellung der Emulgatoren geeignet.

Geeignete, jedoch weniger bevorzugte Emulgatoren sind auch
20 die entsprechenden Umsetzungsprodukte aliphatischer Poly-
isocyanate mit im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion
mono- bis trifunktionellen Verbindungen mit gegenüber Iso-
cyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, die neben diesen
gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen noch
25 eingebaute hydrophile Zentren wie beispielsweise Carboxy-
lat-, Sulfonat- oder Ammoniumgruppen aufweisen.

Die Herstellung der Emulgatoren erfolgt durch Umsetzung
der aliphatischen Polyisocyanate mit den hydrophilen Ver-
30 bindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen
Gruppen, vorzugsweise mit den genannten monofunktionellen
nichtionisch hydrophilen Polyetheralkoholen in einem
NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 1:1, im all-
gemeinen von 2:1 bis ca. 1000:1. Insbesondere bei Ver-
35 wendung von mehrwertigen Polyetheralkoholen wird in einem

5 NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 2:1 gearbeitet.
Die Emulgatoren können entweder in einem getrennten Reak-
tionsschritt durch Umsetzung der genannten Ausgangsmateri-
alien hergestellt und anschließend mit dem in eine emul-
gierbare Form zu überführenden Polyisocyanat abgemischt
10 oder in situ dergestalt hergestellt werden, daß man das
in eine emulgierbare Form zu überführende aliphatische
Polyisocyanat mit einer entsprechenden Menge des Poly-
etheralkohols abmischt, wobei spontan eine erfindungsge-
mäßige Polyisocyanat-Zubereitung entsteht, die neben unmodi-
15 fiziertem aliphatischem Polyisocyanat den sich in situ aus
der hydrophilen Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen
reaktionsfähigen Gruppen, vorzugsweise aus dem Polyether-
alkohol und einem Teil des Polyisocyanats bildenden Emul-
gator enthält. Bei der erstgenannten Variante der separa-
20 ten Herstellung der erfindungswesentlichen Emulgatoren
werden diese vorzugsweise unter Einhaltung eines NCO/OH-
Äquivalentverhältnisses von ca. 2:1 bis 6:1 hergestellt.
Bei der Herstellung der Emulgatoren in situ kann selbst-
verständlich ein hoher Überschuß an Isocyanatgruppen
25 innerhalb des obengenannten breiten Bereichs zur Anwendung
gelangen. Die Menge des mit dem in eine emulgierbare Form
zu überführenden Polyisocyanat abzumischenden Emulgators
bzw. die Menge des dem in eine emulgierbare Form zu über-
führenden Polyisocyanat zugesetzten Polyetheralkohole wird
30 im allgemeinen so bemessen, daß in der letztlich erhalte-
nen, erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitung 1 bis
12 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% an innerhalb von
Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten vorlie-
gen. Die Herstellung der Emulgatoren bzw. die Herstellung
35 der Polyisocyanat-Zubereitung erfolgt im allgemeinen bei

- 5 bei mäßig erhöhter Temperatur, d.h. im Temperaturbereich von ca. 50 bis 130°C.

Die so erhaltenen Polyisocyanat-Zubereitungen werden vorzugsweise in Substanz der erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt. Selbstverständlich kann man den Zubereitungen vor ihrer erfindungsgemäßen Verwendung auch geringe Mengen, d.h. beispielsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die lösungsmittelfreie Zubereitung, eines organischen Lösungsmittels wie z.B. Ethylacetat, Aceton oder Methylethylketon zusetzen, um die Viskosität zu reduzieren. Ferner ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen in Form wäßriger Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von ca. 10 bis 65 Gew.-% zu verarbeiten. Die Herstellung dieser Dispersionen bzw. Emulsionen erfolgt kurz vor der erfindungsgemäßen Verwendung durch einfaches Vermischen der spontan in Wasser dispergierbaren Polyisocyanat-Zubereitungen mit Wasser.

Die erfindungsgemäße Verwendung eignet sich insbesondere zur Modifizierung von wäßrigen Klebstoffen auf Basis von wäßrigen Dispersionen eines Feststoffgehalts von 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturlatex, wäßrigen Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere und den an sich bekannten wäßrigen Polyurethandispersionen. Diese Dispersionen können selbstverständlich die in der Klebstofftechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten.

35

5 Geeignete Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere sind z.B. an sich bekannte Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von Vinylestern von Carbonsäuren mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 4, Kohlenstoffatomen wie insbesondere Vinylacetat,
10 gegebenenfalls mit bis zu 70 Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge an olefinisch ungesättigten Monomeren, an anderen olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder von Homo- oder Copolymerisaten von (Meth)Acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen wie
15 insbesondere (Meth)Acrylsäure-, -methyl-, -ethyl-, -propyl-, -hydroxyethyl- oder -hydroxypropyl-estern, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 70 Gew.-% an anderen olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder Butadien-Styrol-Copolymerisaten mit einem Gehalt an Butadien von
20 ca. 20 bis 60 Gew.-% und/oder von anderen Dien-Polymerisaten oder -Copolymerisaten wie Polybutadien oder Mischpolymerisaten von Butadien mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder wäßrige Dispersionen von Polymerisaten bzw. Copolymerisaten des 2-Chlor-butadien-1,3,
25 gegebenenfalls mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren der oben beispielhaft genannten Art, z.B. solchen eines Chlorgehalts von ca. 30 bis 40 Gew.-%, insbesondere eines Chlorgehalts von ca. 36 Gew.-%.
30

Geeignete wäßrige Polyurethandispersionen sind solche der an sich bekannten Art, wie sie z.B. in US-PS 3 479 310, GB-PS 1 076 688, US-PS 4 108 814, US-PS 4 092 286, DE-OS 2 651 505, US-PS 4 190 566, DE-OS 2 732 131 oder
35 DE-OS 2 811 148 beschrieben sind.

5 Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung einzusetzenden
wäßrigen Klebstoffe können die in der Klebstofftechnologie
üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören
beispielsweise Füllstoffe, wie Quarzmehl, Quarzsand, hoch-
disperse Kieselsäure, Schwerspat, Calciumcarbonat, Kreide,
10 Dolomit oder Talkum, die oft zusammen mit geeigneten Netz-
mitteln wie z.B. Polyphosphaten wie Natriumhexametha-
phosphat, Naphthalinsulfonsäure, Ammonium- oder Natrium-
polyacrylsäuresalze eingesetzt werden, wobei die Netz-
mittel im allgemeinen in Mengen von 0,2 bis 0,6 Gew.-%,
15 bezogen auf Füllstoff, zugesetzt werden.

Weitere geeignete Hilfsmittel sind z.B. in Mengen von 0,01
bis 1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, einzusetzende
organische Verdickungsmittel wie z.B. Zellulose-Derivate,
20 Alginat, Stärke oder Stärkederivate oder Polyacrylsäure
oder in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamt-
klebstoff, einzusetzende anorganische Verdickungsmittel
wie z.B. Bentonite.

25 Auch Fungizide zur Konservierung können den Klebstoffen
zugesetzt werden. Diese kommen im allgemeinen in Mengen
von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, zum
Einsatz. Geeignete Fungizide sind beispielsweise Phenol-
und Kresol-Derivate oder Zinn-organische Verbindungen oder
30 andere, dem Fachmann bekannte Produkte.

Auch klebrig-machende Harze wie z.B. Naturharze oder modi-
fizierte Harze wie Kolophoniumester oder synthetische
Harze wie Phthalatharze können dem Klebstoffgemisch zuge-
35 setzt werden.

- 5 Auch Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol, Xylol, Butylacetat, Methylethylketon, Ethylacetat, Dioxan oder deren Gemische oder Weichmacher wie beispielsweise solche auf Adipat-, Phthalat- oder Phosphat-Basis können den wäßrigen Klebstoffdispersionen zugesetzt werden.
- 10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden, erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen werden den wäßrigen Klebstoffen im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel des
- 15 wäßrigen Klebstoffs, zugesetzt.
- Die so modifizierten wäßrigen Klebstoffe eignen sich zum Verkleben beliebiger Werkstoffe gleicher oder verschiedener Art, z.B. zum Verkleben von Holz und Papier, Kunststoffen, Textilien, Leder und anorganischen Materialien,
- 20 wie Keramik, Steingut oder Asbestzement.
- Der erfindungsgemäße Zusatz der erfindungswesentlichen Polyisocyanat-Zubereitungen zu den wäßrigen Klebstoffen
- 25 bewirkt insbesondere eine deutliche Verbesserung der Wärmebeständigkeit, der Wasserfestigkeit und, im Vergleich zu entsprechenden Klebstoffen, denen Polyisocyanat-Zubereitungen auf Basis aromatischer Polyisocyanate zugesetzt worden sind, der Topfzeit.
- 30 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprocente.
- 35

5 Ausgangsprodukte

Polyether 1

Auf n-Butanol gestarteter, monofunktioneller Polyethylen-
10 oxidpolyether vom Molekulargewicht 1145.

Polyether 2

Auf 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan gestarteter monofunk-
15 tioneller Polyethylenoxidpolyether vom Molekulargewicht
1210.

Polyether 3

20 Auf n-Butanol gestarteter, monofunktioneller Polyethylen-
oxid-polypropylenoxidpolyether vom Molekulargewicht 2150.
Gehalt an Ethylenoxid: 80 %.

Polyether 4

25 Auf Glycerindimethylketal gestarteter Polyethylenoxidpoly-
ether vom Molekulargewicht 840.

Polvisocyanat 1

30 Durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von
1,6-Diisocyanatohexan hergestelltes, Isocyanuratgruppen
aufweisendes Polyisocyanat, welches im wesentlichen aus
Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren
35

5 Homologen besteht, mit einem NCO-Gehalt von 21,6 %, einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von 0,3 %, einer Viskosität bei 23°C von 1700 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

10 Polyisocyanat 2

Biuretpolyisocyanat auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus N,N',N"-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und dessen höheren Homologen besteht, mit
15 einem NCO-Gehalt von 21,0 %, einem Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan von 0,5 %, einer Viskosität bei 23°C von 8500 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

20 Polyisocyanat 3

Gemisch aus dimerem und trimerem 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus einem Gemisch aus Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion und Tris-(6-isocyanatohexyl)-
25 isocyanurat besteht und bei 23°C eine Viskosität von 150 mPa.s, einen NCO-Gehalt von 21,6 % und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 aufweist.

30 Polyisocyanat 4

Durch Umsetzung von 1,6-Diisocyanatohexan mit Kohlendioxid hergestelltes Bis-(6-isocyanatohexyl)-oxadiazintron mit
einem NCO-Gehalt von 20,6 %.

35

5 Polyisocyanat 5

Durch Trimerisierung von IPDI erhaltenes Isocyanato-Iso-
cyanurat einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3,
70 %ige Lösung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff-
10 gemisch (R) Solvesso 100, NCO-Gehalt der Lösung: 11 %.

Polyisocyanat 6

Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion mit einem NCO-Gehalt von
15 21,5 % und einer Viskosität bei 23°C von 80 mPa.s.

20

25

30

35

5 Beispiel 1

Zu 1000 g Polyisocyanat 1 fügt man unter Rühren 80,8 g auf 50°C erwärmten Polyether 1. Man erwärmt auf 110°C und hält 2,5 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen erhält man ein
10 klares, gelbes, in Wasser dispergierbares Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,4 %.
Viskosität: 2500 mPa.s (23°C)

15 Beispiel 2

Zu 500 g Polyisocyanat 1 gibt man unter Rühren 40 g Polyether 2 und rührt 2 h bei 100°C. Man erhält eine klare, gelbe, wasserdispergierbare Polyisocyanuratzubereitung vom
20 NCO-Gehalt 19,0 % und einer Viskosität von 2600 mPas (23°C).

Beispiel 3

Völlig analog zu Beispiel 2 erhält man mit 26,3 g Polyether 2 einen NCO-Gehalt von 19,7 % und eine Viskosität von 3200 mPa.s (23°C).
25

Beispiel 4

30 Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch 55,4 g Polyether 2, man erhält so eine erfindungsgemäße Polyisocyanuratzubereitung mit einem NCO-Gehalt von 18,1 % und einer Viskosität von 1200 mPas (23°C).

35

5 Beispiele 5 bis 14

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Polyisocyanatzubereitungen erfolgt in Analogie zu Beispiel 1. Die Ausgangsmaterialien und die Eigenschaften der resultierenden Polyisocyanat-Zubereitungen sind in der nachstehenden
10 Tabelle 1 zusammengefaßt.

15

20

25

30

35

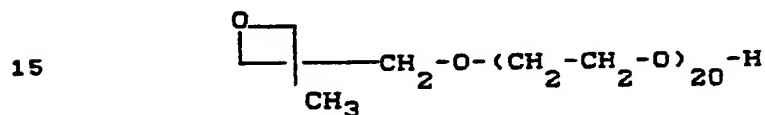
Tabelle 1

Beispiel	Polyisocyanat	Polyether	Polyether bez. auf Gesamtgew. (%)	NCO-Gehalt (%) gef.	Viskosität (mPa.s)
5	1	4	5	19,6	1600 (46°C)
6	2+3*	2	10	19,3	1000 (23°C)
7	1	3	10	19,2	2900 (23°C)
8	4	3	10	18,6	
9	3	2	10	19,2	200 (23°C)
10	4	3	20	15,6	2200 (23°C)
11	2	2	5	19,5	
12	5	1	7,4	13,5	3900 (23°C)
13	6	3	5	18,7	200 (23°C)
14	3	1	7,5	19,5	220 (23°C)

*) 1:1-Mischung der beiden Polyisocyanate

5 Vergleichsbeispiel gemäß der Lehre der EP-A-O 061 628

In einem 3 l Rührbecher mit Rückflußkühler werden unter Stickstoff zu 1870 g eines Polyisocyanatgemischs der Diphenylmethanreihe mit einem Gehalt an Diisocyanato-Diphenylmethan-isomeren von ca. 60 % und einem Gehalt an höheren Homologen von ca. 40 % bei 40°C in einem Guß 130 g der Verbindung der Formel



zugefügt. Nach 15 Minuten steigert man die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 65°C und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur liegt eine Polyisocyanat-Zubereitung in Form einer klaren, braunen Lösung des in situ gebildeten Emulgators in überschüssigem Polyisocyanat vor. Der NCO- Gehalt der Zubereitung liegt bei ca. 28 %. Die mittlere NCO-Funktionalität liegt bei ca. 2,5, die Viskosität bei 650 mPa.s (23°C).

Verwendungsbeispiele

Jeweils 5 g der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß Beispielen 1 bis 10 und gemäß Vergleichsbeispiel werden in 11 Parallelversuchen mit jeweils 100 g einer handelsüblichen wäßrigen Dispersion eines Vinylacetat-Maleinsäure-n-butylester- Copolymerisat mit einem Feststoffgehalt von 53% ^(R) Mowilith DHW der Fa. Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland) in einem Becherglas von Hand vermischt. Nach 10 Sekunden Mischen wird jeweils eine homogene Mischung erhalten. Die Topfzeiten der resultierenden wäßrigen Klebstoffe werden in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

5 Zwecks Herstellung von Verklebungen unter Verwendung
dieser wäßrigen Klebstoffe werden nicht vorbehandelte
Buchenholz-Probekörper mit dem Klebstoff eingestrichen.
Innerhalb 15 Minuten nach Auftrag der Klebstoffe werden
2 Probekörper so zusammengelegt, daß eine überlappte
10 Fläche von 2 cm² vorliegt und 24 h mit einem Druck von
3,0 MPa zusammengepreßt. Nach 7-tätiger Lagerung bei
Raumtemperatur wird die Scherfestigkeit ermittelt. Dies
erfolgt in einer Zugprüfmaschine mit einem Spindelvorschub
von 100 mm/min. Die ermittelten Prüfwerte für die Scher-
15 festigkeit werden ebenfalls in der nachstehenden Tabelle 2
aufgeführt.

In einer parallelen Versuchsserie werden entsprechende
Verklebungen zwecks Prüfung der Kochwasserbeständigkeit
20 nach Beanspruchungsgruppe B4 gemäß DIN 68 602 hergestellt.
Hierzu werden die Prüfkörper nach 7-tägiger Lagerung im
Normalklima 6 Stunden in kochendem Wasser gelagert. Nach
anschließender 2-stündiger Lagerung in kaltem Wasser wird
in nassem Zustand die Scherfestigkeit mit einem Spindel-
25 vorschub von 100 mm/minute ermittelt. Der geforderte Wert
beträgt mindestens 4 N/mm². Die hierbei ermittelten Meß-
daten werden ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

In einer weiteren Versuchsserie werden in 11 Parallelver-
30 suchen jeweils 5 g der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß
Beispielen 1-10 und gemäß Vergleichsbeispiel mit jeweils
100 g mit einer anionischen wäßrigen Polyurethandispersion
mit einem Feststoffgehalt von 40%, einem Gehalt an Carboxylatgruppen
von 2,4 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff und einem Gehalt an
35 Sulfonatgruppen von 20 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff in einem
Becherglas von Hand vermischt. Nach ca. 10 Sekunden liegt jeweils eine

5 homogene Mischung der Komponenten vor.

Mit diesen Mischungen werden jeweils gemäß ASTM 816 D
Klebung hergestellt. Als zu verklebender Werkstoff
diente ein 4 mm dickes PVC-Material mit einem Gehalt von
10 30 % Dioctylphthalat als Weichmacher.

Vor dem Aufbringen der Klebstoffe wurden die zu klebenden
Oberflächen mit Schleifband der Körnung 40 gründlich ge-
raut. Die vom Schleifstaub befreiten Werkstoffe wurden
15 mit einer ca. 0,1 mm dicken Klebstoffschicht versehen.
Nach einer Abluftzeit von 30 min. wurden die Klebstoff-
oberflächen durch Strahlungswärme innerhalb von 3 Sek. auf
eine Temperatur von 80-85°C gebracht. Danach werden die
Klebstreifen so zusammengelegt, daß eine überlappte Fläche
20 von 2,5 x 2,5 cm vorliegt. Die Prüfkörper werden 10 Sek.
mit einem Druck von 0,4 MPa gepreßt.

Zur Ermittlung der Wärmefestigkeit nach ASTM 816 D wurden
die jeweils 9 Tage bei Raumtemperatur gelagerten Prüf-
25 körper einem Scherversuch unterworfen. Hierbei wird der
Prüfkörper mit einer Masse von 11 kg belastet. Nach
20-minütigem Tempern bei 40°C wird durch Erhöhen der
Temperatur pro Minute um 0,25°C die Temperatur ermittelt,
bei der die Klebung versagt. Die erreichten Temperaturen
30 sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

35

Tabelle 2

Le A 23 878

Polyisocyanat-Zube- reitung gemäß Beispiel	PU-Dispersion		PVA-Dispersion		
	Wärmebeständigkeit	nach ASTM 816 D	Scherfestigkeit	Kochwasserbe- ständigkeit	Topfzeit
			nach DIN 68602	bei RT N/mm ²	nach DIN 68602 B4
					N/mm ²

1	89°	14,5	4,6	>8 h
2	92°	15,5	5,2	>8 h
3	94°	14,2	5,6	>8 h
4	87°	13,8	5,0	>8 h
5	92°	14,8	4,3	>8 h
6	87°	15,2	5,1	>8 h
7	89°	14,0	5,6	>8 h
8	93°	14,1	4,4	>8 h
9	97°	14,2	5,2	>8 h
10	91°	14,8	4,6	>8 h
Vergleichsbeispiel	75°	-	1,1	3 h
ohne	62°	-	0	-

5

Patentansprüche

1. In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung
einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5,
dadurch gekennzeichnet, daß sie
- a) ein aliphatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch
aliphatischer Polyisocyanate und
- b) eine die Dispergierbarkeit der Polyisocyanate
gewährleistende Menge eines Emulgators
- enthält.
2. Polyisocyanat-Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß sie als Emulgator b) ein Um-
setzungsprodukt eines aliphatischen Polyisocyanats
mit einem ein- oder mehrwertigen, nicht-ionischen
Polyalkylenether-Alkohol mit mindestens einer, min-
destens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Poly-
etherkette enthält.
3. Polyisocyanat-Zubereitung gemäß Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente a)
aliphatische Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe
bestehend aus Isocyanuratgruppen aufweisenden Poly-
isocyanaten auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan
und/oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-iso-

35

- 5 cyanatomethylcyclohexan, Uretddiondiisocyanaten auf
Basis dieser einfachen Diisocyanate, Urethan-
und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyiso-
cyanaten auf Basis dieser einfachen Diisocyanate,
Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis
10 von 1,6-Diisocyanatohexan, Bis-(6-isocyanatohexyl)-
oxadiazintrion und Gemischen dieser Polyisocyanate,
enthält.
4. Verwendung der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß
15 Anspruch 1 bis 3 als Zusatzmittel für wäßrige Kleb-
stoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Poly-
meren.
5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Polyisocyanat-Zubereitung den wäßrigen Kleb-
stoffen in Substanz in einer Menge von 1 bis 20
Gew.-%, bezogen auf die Menge des in Wasser disper-
gierten Polymeren zugemischt wird.
- 25 6. Verwendung gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der wäßrige Klebstoff aus einer gegeben-
enfalls in der Klebstoff-Technologie übliche Hilfs-
und Zusatzmittel enthaltenden wäßrigen Dispersion mit
einem Feststoffgehalt von 10 bis 65 Gew.-%, ausge-
30 wählt aus der Gruppe bestehend aus Naturlatex,
wäßrigen Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten
olefinisch ungesättigter Monomerer und wäßrigen Poly-
urethandispersionen besteht.

35

(18)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 206 059
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86107753.5

(51) Int. Cl.³: **C 08 G 18/72**
C 08 G 18/79, C 08 G 18/48
C 09 J 3/16

(22) Anmeldetag: 06.06.86

(30) Priorität: 15.06.85 DE 3521618

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.86 Patentblatt 86/52

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 06.12.89

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: BAYERAG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Hombach, Rudolf, Dr.
Johann-Janssen-Strasse 24
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Reiff, Helmut, Dr.
Paul-Klee-Strasse 68 I
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Dollhausen, Manfred, Dr.
Herzogenfeld 21
D-5068 Odenthal(DE)

(54) In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und ihre Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe.

(57) Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2 bis 3,5, die neben einem aliphatischen Polyisocyanat oder einem Gemisch aliphatischer Polyisocyanate eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung in Wasser gewährleistende Menge eines Umsetzungsprodukts eines aliphatischen Polyisocyanats oder eines Gemischs aliphatischer Polyisocyanate mit einem ein- oder mehrwertigen, nichtionischen Polyalkylenetheralkohol mit mindestens einer, mindestens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetherkette als Emulgator aufweist; sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als die klebtechnischen Eigenschaften verbesserndes Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

EP 0 206 059 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0206059

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 7753

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-4 396 738. (C. E. POWELL et al.) * Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 30-38; Spalte 4, Zeilen 16-24; Beispiel 4 *	1	C 08 G 18/72 C 08 G 18/79 C 08 G 18/48
Y	---	1-6	C 09 J 3/16 C 08 G 18/70
X	EP-A-0 019 844. (BAYER AG) * Seite 1, Zeilen 1,2; Seite 3, Formel; Seite 10, Zeilen 1-23; Seite 12, Zeilen 17,18; Beispiele *	1-3	
D,Y	EP-A-0 061 628 (BAYER AG) * ganzes Dokument *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 G 18/00 C 09 J 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 29-08-1989	Prüfer HOEPFNER W.W.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 Q1.82 (P0407)

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)